

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-125269

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

(21)Application number : 11-307366

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : SHIRAKAWA KÔJI  
SATO KENICHIRO  
UENISHI KAZUYA

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type resist composition containing an acid generating agent and an acid decomposable resin, having suitability to coating, shelf stability and high sensitivity and excellent in the stability of its sensitivity.

SOLUTION: A resist solution containing an acid generating agent and an acid decomposable resin is filtered with a filter containing polyethylene, nylon or polysulfone as a material to obtain the objective chemical amplification type resist composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-125269

(P2001-125269A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 87 頁)

(21) 出願番号 特願平11-307366

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999.10.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物、その調製方法及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】塗布性・保存安定性を有し、高感度で感度安定性に優れた、酸発生剤と酸分解性樹脂を含有する化学増幅型レジスト組成物を得る。

【解決手段】酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含有するフィルターを用いて濾過して化学増幅型レジスト組成物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含むフィルタを用いて濾過して得たことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含むフィルタを用いて濾過することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の調製方法。

【請求項3】 請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物を基板上に塗布する工程と活性光線で露光する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗布性・保存安定性はもちろんのこと、高感度でしかも感度安定性に優れた酸発生剤と酸分解性樹脂を含有する化学増幅型レジスト組成物、該レジスト組成物の調製方法及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（XeCl、KrF、ArFなど）を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】 上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトリソに適用しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。特に、組成物中の各成分が溶剤に完全に溶解し、通常の保存条件において安定した品質を保てるレジスト組成物でなければ超微細加工は必ずしも成功はしない。特開平11-231539号公報には、酸と反応して脱離する脂環式炭化水素基を含有する構造単位を含むポリマーと酸発生剤と溶媒を含有するレジスト溶液が、直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上

の固形物を含有しないようにすることによって、微細加工が可能になったことが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、該技術に記載されるように、単に直径0.1  $\mu\text{m}$ 以上の固形物を含有しないようにするのみでは、良好な感度が得られず、また得られた製品によって、感度の変動が大きく、十分な性能が得られないことが判った。従って、本発明の目的は、塗布性・保存安定性はもちろんのこと、高感度でしかも感度安定性に優れた酸発生剤と酸分解性樹脂を含有する化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる従来技術のもと、発明者らは、さらにレジスト材料から最適のレジスト特性を引き出すべく、種々の要因を検討した結果、レジスト組成物を特定の材質のフィルタで濾過することにより、良好な塗布性・保存安定性ととも、優れた感度及び感度安定性が得られることを見出したものである。すなわち、本発明は、下記の（1）～（3）により構成される。

【0007】 （1）酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含むフィルタを用いて濾過して得たことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

（2）酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含むフィルタを用いて濾過することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物の調製方法。

（3）上記（1）記載の化学増幅型レジスト組成物を基板上に塗布する工程と活性光線で露光する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下本発明を詳細に説明する。本発明のレジスト組成物を濾過するために使用されるフィルタは、レジスト分野で使用されるものの中から選択され、具体的にはフィルタの材質が、ポリエチレン、ナイロン又はポリスルホンを含むものが使用される。より具体的には、ミリポア社製のマイクロガード、マイクロガードPlus、マイクロガードミニケム-D、マイクロガードミニケム-D PR、ミリポア オブチマイザーDEV/DEV-C、ミリポア オブチマイザー16/14、ポール社製のウルチポアN66、ポジダイン、ナイロンファルコン等が挙げられる。また、フィルタの孔径については下記の方法により確認したものを使用できる。つまり超純水中にPSL標準粒子（ポリスチレンラテックスビーズ 粒子径0.100  $\mu\text{m}$ ）を分散させて、チューブポンプにてフィルタ1次側に連続的に定流量で流し、チャレンジ濃度をパーティクルカウンターにより測定し、90%以上捕捉できたも

のを孔径0.1  $\mu\text{m}$  フィルターとして使用できる。

【0009】以下、本発明に用いられる酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト組成物について詳述する。

【0010】本発明で用いられる酸発生剤(A)は、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等々に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0011】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同23,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0012】米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-2

39736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichman et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0013】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、

特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

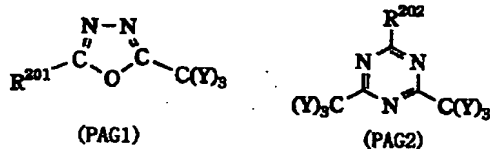
【0014】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4 555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0015】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0016】

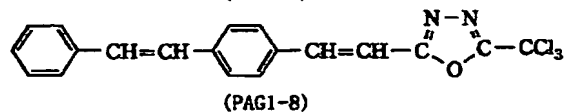
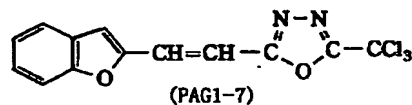
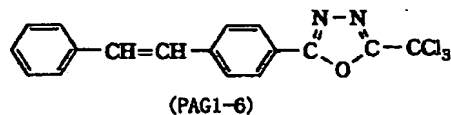
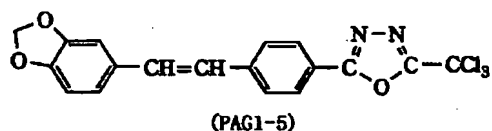
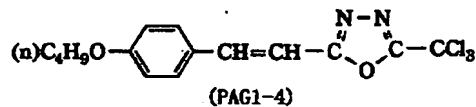
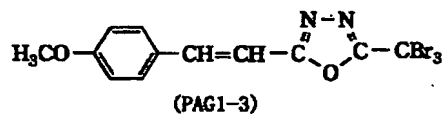
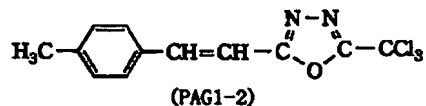
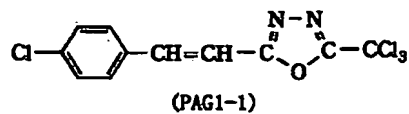
【化1】



【0017】式中、R201は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R202は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

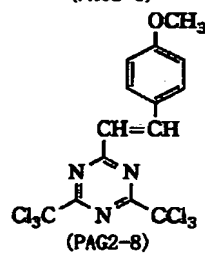
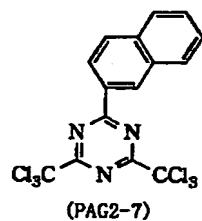
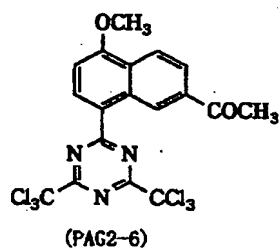
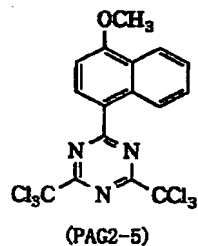
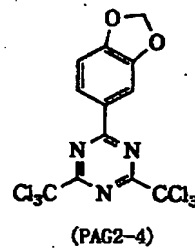
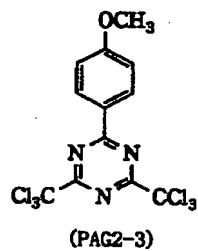
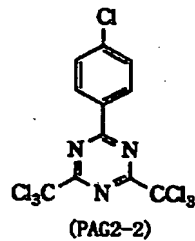
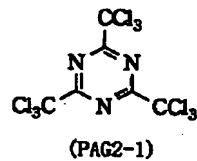
【0018】

【化2】



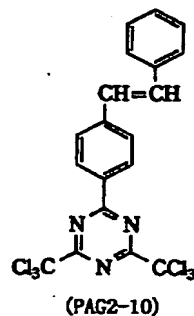
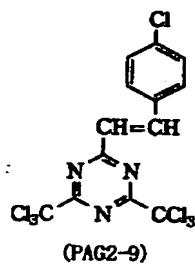
【0019】

【化3】



【0020】

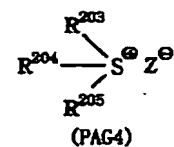
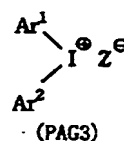
【化4】



【0021】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0022】

【化5】



【0023】ここで式Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル

基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0024】R203、R204、R205は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0025】Z<sup>-</sup>は対アニオンを示し、例えばBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

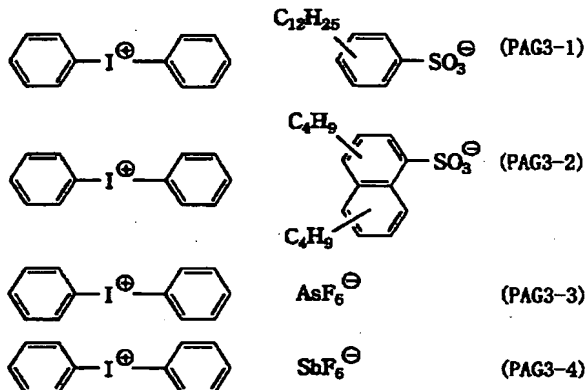
【0026】またR203、R204、R205のうちの2つお

よびAr1、Ar2はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0027】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

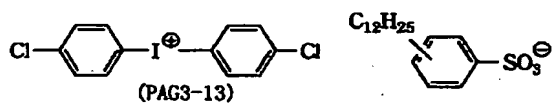
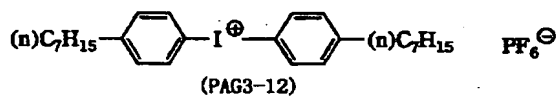
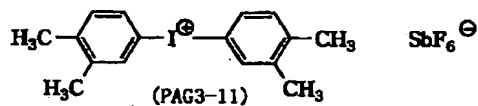
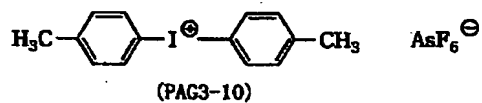
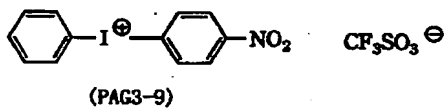
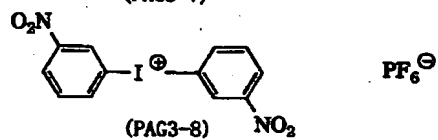
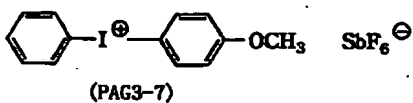
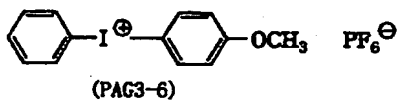
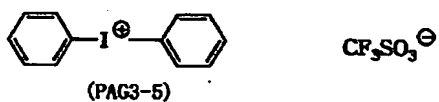
【0028】

【化6】



【0029】

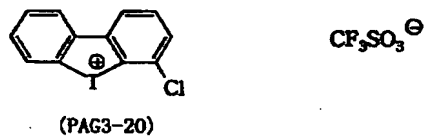
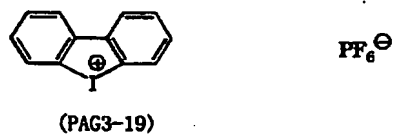
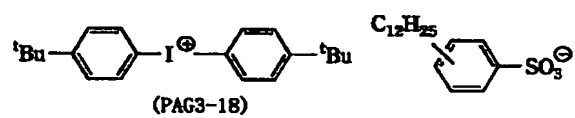
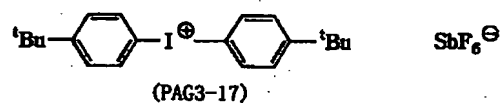
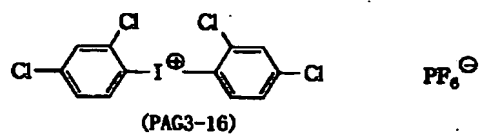
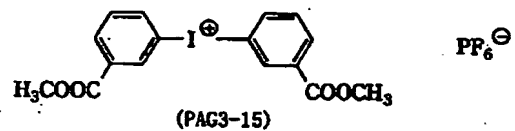
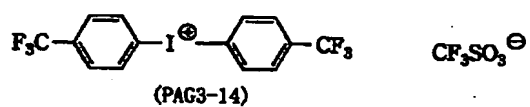
【化7】



[0030]

【化8】





【0031】  
 【化9】

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-125269  
(P2001-125269A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラワード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 87 頁)

(21) 出願番号 特願平11-307366

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物、その調製方法及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布性・保存安定性を有し、高感度で感度安定性に優れた、酸発生剤と酸分解性樹脂を含有する化学増幅型レジスト組成物を得る。

【解決手段】 酸発生剤と酸分解性樹脂を含有するレジスト溶液を、材質としてポリエチレン、ナイロンまたはポリスルホンを含有するフィルターを用いて濾過して化学増幅型レジスト組成物を得る。